



Pengembangan Teknologi Bersih berbasis Hidrogen menggunakan Sumber Daya Alam Indonesia

Mahreni and Adi Ilcham

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknoogi Industri, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta
Jl. Lingkar Utara Condong Catur Yogyakarta
email: mahreni_03@yahoo.com

Abstract

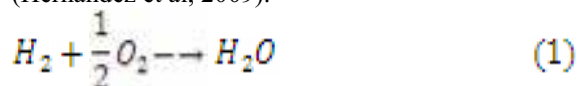
Global warming has correlation with CO₂ emissions. The emission coupled with rising energy prices led to concerns of people. Those problems are critical issues to encourage steps for reducing the risk to humans and the environment. One of the important efforts to achieve clean technology is to replace fossil-based energy with renewable-based energy system and to develop non-carbon based energy. One type of non-carbon based energy is hydrogen fuel cell (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC). The studies of the development of hydrogen fuel cell (FC) at this time lead to the provision of hydrogen, the discovery of non-platinum catalyst, and the finding of fabrication methods of PEMFC. The acquiring of raw material for non-platinum catalyst and hydrogen using local raw material is an important effort to reduce the cost of fuel cell system. Non-platinum catalyst is much cheaper than platinum and more resistant to CO poisoning. The catalyst candidate is selected from the class of transition metals as active components of supported by the substituted N-Carbon Nano Tube (CNT). In FC system, electrodes are made by coating method in which carbon paper as a substrate with a liquid (sol) which contains catalyst precursors, transition metal catalyst, N (Dimethyl Formamide), and C of resorcinol- formaldehyde. Using this method, catalyst-candidate in liquid phase coated onto the carbon paper which as a substrate. Then the substrate need drying for sol changed into a gel. To activate the catalyst, substrate with the candidate of the catalyst must be pyrolysed in order to obtain an expected catalyst (transition metal / CNT / N). When the catalyst attach to the substrate (carbon paper), the catalyst could be a distributor of hydrogen and oxygen moving to the catalyst surface. The direct coating method would produce the electrode with a certain thickness of catalyst. The certain thickness can be controlled by adjusting the composition of the components in the sol and during pyrolysis and reduction processes. Therefore the electrode with non-platinum catalysts that has similar performance and stability with platinum catalyst could be achieved. Thus the results of this study might be an idea to solve the problem of the mass production of PEMFC with lower production cost.

Keyword: PEMFC, energi terbarukan, katalis non platina, CVD, sol-gel organik

1. PENDAHULUAN

Hidrogen adalah bahan bakar terbarukan paling elektroaktif dan ramah lingkungan untuk semua jenis mesin dan *fuel cell* (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), (Alkaline Fuel Cell, AFC), (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) dan (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC). Hidrogen dan oksigen di dalam *fuel cell* bereaksi secara elektrokimia menghasilkan energi listrik dan air. Hasil reaksi hanya air oleh karena itu *fuel cell* adalah alat pengubah tenaga yang tidak menghasilkan

polutan (*zero emission machine*). Efisiensi FC jauh lebih tinggi dibandingkan dengan mesin konvensional karena tidak ada kerugian tenaga oleh gesekan. Efisiensi FC dapat dilihat dari perbandingan energi bebas Gibbs dan panas reaksi pembentukan air dari hidrogen dan oksigen seperti persamaan (1 dan 2) (Hernandez et al, 2009).



$$\epsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2)$$

$$\Delta H = 285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \Delta G = 273,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\epsilon = \frac{273,1}{285,8} = 0,83$$

Dimana ϵ adalah efisiensi, ΔG adalah energi bebas Gibbs dan ΔH adalah panas reaksi pembentukan air. Sedangkan efisiensi mesin konvensional hanya 30%. *Fuel cell* dan bahan bakar hidrogen adalah dua komponen yang menjanjikan perubahan ke arah teknologi bersih namun untuk merealisasikan FC sebagai teknologi yang ekonomis di masa yang akan datang masih menghadapi banyak tantangan. Tantangan yang paling utama di antaranya ketersediaan bahan bakar hidrogen, masa pakai (*life time*) dan harga. Hambatan penyediaan hidrogen berhubungan dengan keamanan penyimpanan dan distribusi. Sedangkan teknologi FC masih mahal disebabkan harga platina yang selama ini digunakan sebagai katalis sangat mahal dan ketersediannya terbatas. Platina sampai saat ini masih digunakan sebagai anoda dan katoda FC karena beberapa alasan: (i) aktivitas tinggi, (ii) stabilitas pada kondisi asam tinggi dan merupakan logam yang paling aktif di antara logam mulia yang lain seperti (Au, Ag, Pd, Ru). Kelemahan platina di samping mahal mudah terdeaktivasi oleh CO.

Dalam makalah ini kami merangkum hasil penelitian yang berkaitan dengan produksi hidrogen memfokuskan pada pemilihan proses produksi hidrogen yang sesuai untuk FC. Pengembangan *fuel cell* (FC) memfokuskan pada pemilihan metode yang sesuai untuk memproduksi elektrod FC skala industri dengan menekankan kepada teknik sol-gel organik. Teknik sol-gel digunakan untuk memperbaiki metode *casting* dan *spraying* yang selama ini masih digunakan secara manual dan menjadi hambatan untuk dapat memproduksi PEMFC dalam skala industri.

Dari kajian literatur dapat disimpulkan bahwa produksi hidrogen pada saat ini masih didominasi dari bahan fosil karena hidrogen dari air dan biomasa masih dalam tahap penelitian dan pengembangan. Pengembangan FC terfokus pada sintesis dan aplikasi katalis non platina misalnya dari logam transisi, kalkogenid dan katalis non logam yaitu karbon-nitrogen (C-N) atau carbon nanotube-nitrogen (CNT-N).

Katalis non platina dapat menyamai aktivitas dan stabilitas platina dengan cara mensubstitusi unsur N ke dalam komponen aktif katalis (M/C) di mana

(M=Pd, Ru, Co, Fe, Ni atau logam transisi lain). Peranan N di dalam katalis sebagai donor elektron atau basa Lewis yang dapat melemahkan ikatan antara atom O-O melalui pembentukan ikatan antara O-N atau C-N. Ikatan-ikatan tersebut dapat meningkatkan aktivitas katalis dari logam aktif M/C tersubstitusi oleh atom N terhadap reaksi reduksi oksigen (*oxygen reduction reaction*, ORR). Semakin tinggi kandungan N aktivitas katalis terhadap reduksi oksigen untuk membentuk molekul air semakin tinggi.

2. KAJIAN PUSTAKA

Ketersediaan hidrogen merupakan faktor yang menentukan perkembangan dan komersialisasi PEMFC. Oleh karena itu kajian mengenai teknologi produksi hidrogen yang efisien dan ekonomis sangat diperlukan.

2.1 Perkembangan produksi hidrogen sampai dengan tahun 2010.

Hidrogen dapat dibuat dari (air, biomasa dan bahan bakar fosil). Laporan hasil penelitian produksi hidrogen secara lengkap ditampilkan pada Tabel 1. Metode produksi hidrogen dari air meliputi proses elektrolisis (Zhang et al, 2010) disosiasi termal dengan bantuan katalis (Balachandran & Doris, 2007), auto elektrolisis (Kundu et al, 2010), alkalin (Wang et al, 2009), dan biopotolisis dengan bantuan mikroalga (Kırtay, 2011). Hidrogen dari biomasa mendapatkan perhatian yang paling besar dibuktikan oleh jumlah publikasi seperti yang tertera pada Tabel 1. Metode produksi hidrogen dari biomasa meliputi metode biologi (Claassen et al, 2010) dan secara kimia (Kırtay, 2011). Proses produksi hidrogen dari bahan bakar fosil meliputi proses oksidasi parsial minyak berat dibantu katalis, oksidasi parsial Napta, metana (Evdou et al, 2010), metanol (Eswaramoorthi et al, 2006), *steam reforming* metanol (Penkova et al, 2011) dan gasifikasi batu bara (Evdou et al, 2010).

Hidrogen dari bahan bakar fosil sampai saat ini mensuplai sebagian besar kebutuhan hidrogen. Setengah dari seluruh produksi hidrogen pada saat ini menggunakan bahan baku fosil melalui proses termokatalis dan gasifikasi dan hanya 4% saja yang menggunakan bahan baku air secara elektrolisis. Konsumsi hidrogen terbesar untuk membuat ammonia (49%), untuk pemurnian minyak bumi (37%), untuk memproduksi metanol (8%) dan untuk lainnya (6%). Rencana di masa yang akan datang hidrogen digunakan sebagai bahan bakar mesin transportasi dan menggunakan PEMFC sebagai mesin yang mempunyai efisiensi tiga kali lebih besar

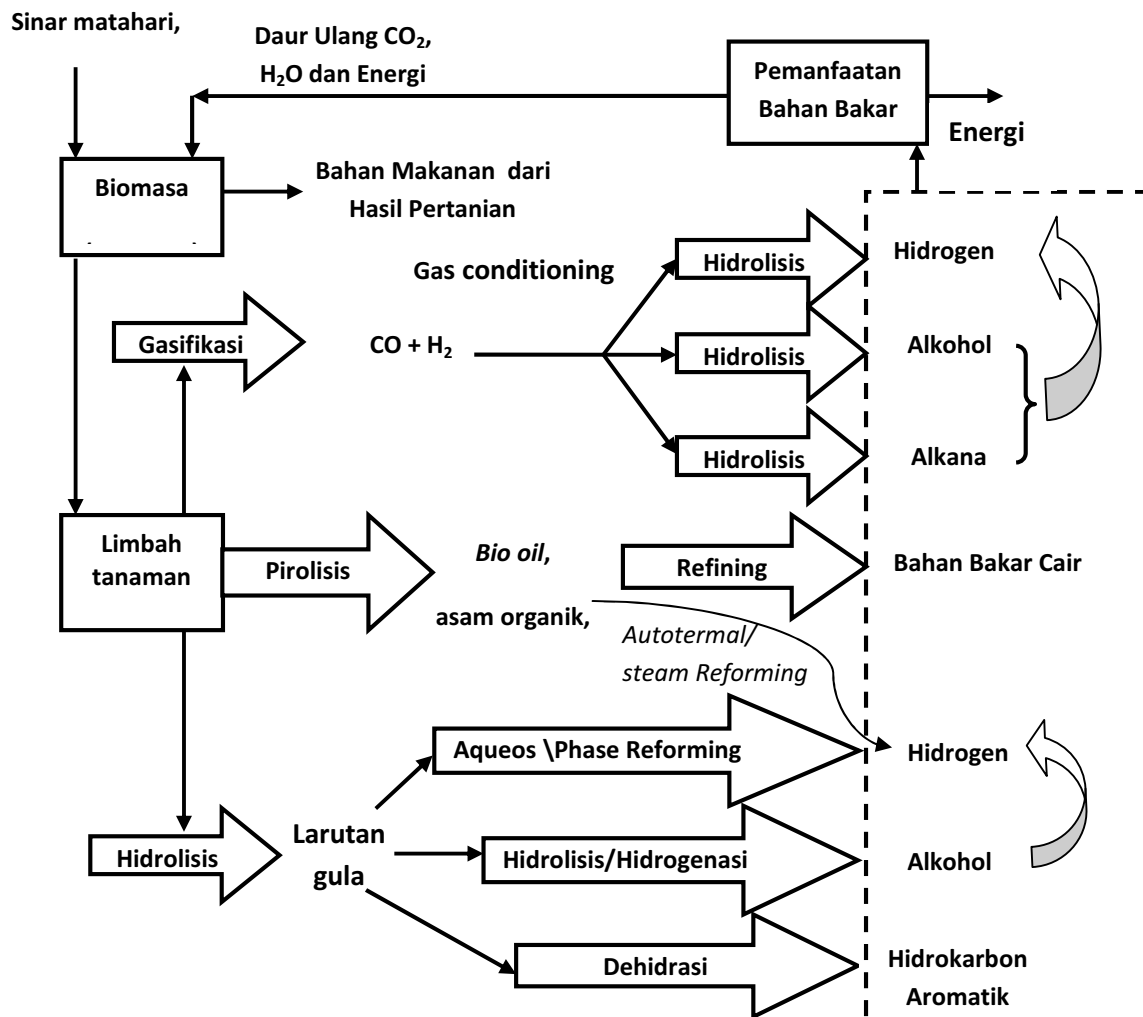
dibandingkan dengan mesin konvensional (Balat et al, 2009).

2.2 Overview produksi hidrogen dari biomasa

Biomasa merupakan bahan yang menyimpan energi sinar matahari dalam bentuk energi kimia di dalam tubuh tanaman dan binatang (Kırtay, 2011). Ada dua metode untuk memproduksi hidrogen dari biomasa yaitu metode termokimia dan biologi. Diagram alir produksi hidrogen secara termokimia digambarkan pada Gambar 1. Biomasa dapat diubah menjadi hidrogen melalui proses pirolisis, gasifikasi dan *water*

gas shift adalah proses untuk mengkonversi gas hasil reaksi dari reaksi pirolisis dan gasifikasi menjadi hidrogen. Kelemahan proses tersebut adalah terbentuk hasil samping berupa *tar* (ter) dan *char* (arang).

Produksi hidrogen dari biomasa secara biologi masih terbuka luas untuk penelitian dan pengembangan karena proses biologi dapat memanfaatkan semua jenis sumber bahan baku terbarukan sebagai sumber hidrogen. Keuntungan proses ini tidak menghasilkan polusi..



Gambar 1. Skema proses produksi hidrogen dari biomasa secara termokimia (Kırtay, 2011)

Tabel 1. Hasil penelitian produksi hidrogen dari berbagai macam bahan baku dan bermacam-macam-proses.

Bahan baku	Proses	Keterangan	Pustaka
Air	Disosiasi	Jenis elektrolit keramik konduktif ($\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x\text{SFC}_2$)/(500–900 °C). Menghasilkan $10 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{menit-cm}^2$ Hidrogen.	Balachandran & Doris (2007)
Air	Elektrolisis	Sistem elektrolisis fase uap menggunakan katalis oksida padat (<i>solid oxide steam electrolyzer system, SOSES</i>).	Zhang et al, 2010
Air	Auto-electrolisis	Magnesium (Mg) dan baja tahan karat sebagai anoda dan katoda dan keduanya dicelupkan ke dalam elektrolit. Sistem elektrolisis terintegrasi dengan PMFC.	Kundu et al, 2010.
Air	Reaksi Aluminium-air dibantu dengan alkali (NaOH)	-	Wang et al, 2009.
Air	Biopotolisis	Air + alga biru + alga hijau + sinar matahari menghasilkan hidrogen. $12\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 + \text{sinar matahari} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{CO}_2$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + \text{sinar matahari} \longrightarrow 12\text{H}_2 + 6\text{CO}_2$	Elif Kırtay, 2011.
Air	<i>Photo fermentation</i>	Menggunakan jasa bakteri sulfur dan sinar matahari, asam organik sederhana dengan kandungan N terbatas melalui pembentukan enzim nitrogenase. Pada kondisi anaerobik bakteri sulfur dapat memanfaatkan asam organik atau hidrogen sulfid sebagai donor elektron. Elektron dipindahkan ke nitrogenasi dengan bantuan ATP. Apabila tidak ada nitrogen maka enzim tersebut dapat mereduksi proton menjadi hidrogen dengan suplai energi dari ATP. Reaksinya $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 12\text{H}_2\text{O} + \text{sinar matahari} \longrightarrow 12\text{H}_2 + 6\text{CO}_2$	Elif Kırtay, 2011.
Biomasa	Pirolisis	Biomasa + panas \longrightarrow $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{Produk lain}$	Elif Kırtay, 2011
Biomasa	Gasifikasi	$\text{C}_n\text{H}_m + n\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + (n+m/2)\text{H}_2$ $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{CO}_2 \rightleftharpoons (2n)\text{CO} + (m/2)\text{H}_2$	Elif Kırtay, 2011
Biomasa	Fermentasi gelap	Hidrogen dapat dihasilkan oleh bakteri anaerobik yang ditumbuhkan di dalam substrat yang kaya karbohidrat tanpa energi sinar matahari. Proses ini dapat dilakukan pada tiga kondisi yang berbeda yaitu pada suhu rendah (298-313 K), menengah (313-338 K), suhu tinggi (338-353 K) dan >353 K. Menghasilkan campuran gas hidrogen, CO dan sedikit metana. Reaksi: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	Elif Kırtay, 2011

Biomasa	Bakteri thermophilic dan phototrophic	HYVOLUTION adalah nama proses produksi hidrogen murni tanpa menggunakan energi panas dari biomasa. Pendekatan proses dalam HYVOLUTION berdasarkan fermentasi bakteri thermophilic (fermentasi gelap) dan fermentasi bakteri photoheterotrophic	Claassen et al, 2010
Biomasa	Hibrid gasifikasi dan elektrolisis	Proses elektrolisis menghasilkan hidrogen dan juga oksigen, di mana oksigen diperlukan dalam proses gasifikasi. Alat ini telah menghasilkan 15.000 ton hidrogen dengan masa pakai alat sampai dengan 15 tahun.	Hulteberg & Karlsson, 2009
Biomasa	Gasifikasi	Biasanya hasil reaksi gasifikasi biomasa merupakan campuran dari syn gas (CO, CO ₂ dan CH ₄) dan sedikit hidrokarbon rantai panjang. Problem gasifikasi adalah pemisahan hidrogen dari campuran gas. Dalam penelitian yang dilakukan proses gasifikasi dimodifikasi dengan cara menambahkan NaOH dan uap air pada suhu (473–623 K) dibawah tekanan atmosfera. Reaksi gasifikasi NaOH:	Levin & Chahine, 2010
		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 12 \text{ NaOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + 12 \text{ H}_2$ <p>Selulose Alkali uap Natrium hidrogen karbonat</p>	
Biomasa	Gasifikasi uap dan reforming	Gas yang kaya hidrogen dihasilkan dari biomasa dengan proses gasifikasi dengan umpan kontinyu. Reformer dengan katalis keramik berpori dikombinasi dengan gasifikasi untuk menghasilkan gas hidrogen. Hasil hidrogen 45,05-135,40 g H ₂ /kg biomasa. Semakin tinggi temperatur gasifikasi (800-900° C) lebih banyak hidrogen yang dihasilkan.	Ningbo Gao et al, 2008
Air	Geotermal	Uuap getermal diubah menjadi tenaga listrik kemudian listrik yang dihasilkan untuk elektrolisis air menghasilkan hidrogen.	Tolga Balta et al, 2010
Minyak berat	Oksidasi parsial	La _{1-x} Sr _x FeO _{3-d} sebagai katalis reaksi oksidasi-reduksi	Evdou et al, 2010
Naphtha	Oksidasi persial	La _{1-x} Sr _x FeO _{3-d} sebagai katalis reaksi oksidasi-reduksi	Evdou et al 2010
Batu bara	Gasifikasi	La _{1-x} Sr _x FeO _{3-d} sebagai katalis reaksi oksidasi-reduksi	Evdou et al, 2010
Metanol	Oksidasi parsial	Menggunakan katalis Cu-Zn/CNT. Kondisi operasi tekanan satu atm dan temperatur at 220–280 8C . Unutk menghasilkan hidrogen tanpa CO perbandingan O ₂ /CH ₃ OH=0,3.	Eswaramoorthi et al, 2006
Metana	Disosiasi-reduksi	Pertama metana didekomposisi menjadi karbon dan hidrogen dengan menggunakan katalis Ni/SiO ₂ pada suhu >673 K. Hidrogen yang dihasilkan digunakan sebagai reduktor oksida logam menjadi logam oksida tereduksi. Potensial reduksi hidrogen dapat membuat logam oksida berada dalam kondisi tereduksi dan dapat disimpan dalam udara terbuka pada suhu ruangan dan aman didistribusikan. Kontak antara oksida logam tereduksi denga uap air pada suhu 673 K segera meregenerasi hidrogen murni tanpa CO ₂ .	Otsuka et al, 2001
Metana	Dekomposisi termal	Katalis mesostruktur Ni/Ce-MCM-41 untuk produksi hidrogen dan CNT melalui dekomposisi metana.	Guevara et al, 2010
Metanol	Steam reforming	Produksi hidrogen secara reforming dengan menggunakan katalis logam Nobel (Ag, Au, Au–Ag paduan Pt –TiO ₂).	Chang et al, 2009
Metanol	Oksidasi parsial	Produksi hidrogen dari metanol dengan bantuan katalis Au–Cu/TiO ₂ –Fe ₂ O ₃ .	Chang et al, 2009.
Metnaol	Steam reforming	Produksi hidrogen dari metanol secara steam refrming dengan katalis Cu/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ . Katalis dengan kandungan	Zhang et al, 2003.

		ZrO ₂ paling aktif dengan konversi metanol 95% mol dengan selektivitas 99,9 % dan kandungan nCO 0,17 % mol.	
Metanol	<i>Steam reforming</i>	Produksi hidrogen dari metanol secara steam reforming dengan katalis NiSn/MgO–Al ₂ O ₃ dengan tambahan MgO.	Penkova et al, 2011.
		$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ $\Delta H^\circ_{298} = 47,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ <p>Beberapa proses seperti <i>steam reforming</i>, <i>autothermal reforming</i>, oksidasi parsial dan <i>water gas shift</i> dapat digunakan untuk memproduksi hidrogen dari metanol, gasoline, diesel, metana dan etanol.</p>	
Metanol	<i>Steam reforming dan oxidative steam reforming</i>	Production hidrogen dari metanol menggunakan katalis Cu/ZnO dan Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ .	Shishido et al, 2007.

2.2.1 Hidrogen dari biomasa melalui proses gasifikasi.

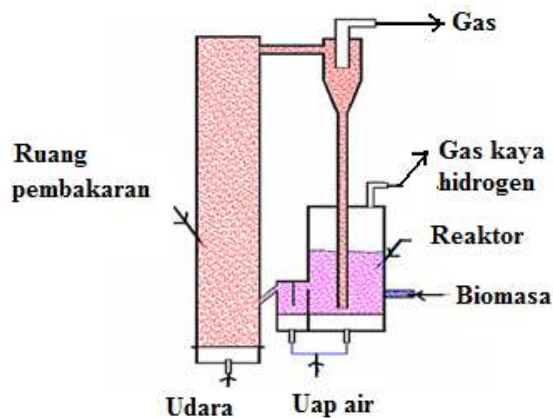
Gasifikasi merupakan teknologi konversi biomasa menjadi bahan bakar gas atau *synthesis gas*. Biosin-gas adalah gas campuran H₂ dan CO yang dihasilkan dari proses gasifikasi biomasa. Biomasa dapat dikonversi menjadi biosin-gas melalui gasifikasi non katalis, gasifikasi katalis dan *steam gasification*. Di antara tiga proses tersebut *steam gasification* merupakan proses yang paling banyak dipilih untuk mengkonversi biomasa secara termal.

Gasifikasi merupakan perbaikan dari proses pirolisis yang digunakan untuk memproduksi biohidrogen skala besar. Biasanya temperatur gasifikasi lebih tinggi dibandingkan dengan temperatur pirolisis dan persentasi hidrogen yang dihasilkan juga lebih tinggi dibandingkan dengan pirolisis. Komposisi gas hasil gasifikasi biomasa secara umum dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi komponen-komponen hasil gasifikasi (Kirtay, 2011)

Konstituen	% Volume (bebas nitrogen)
Karbon monoksida (CO)	28-36
Hidrogen (H ₂)	22-32
Karbon dioksida (CO ₂)	21-30
Metana (CH ₄)	8-11
Benzena-Toluen-Xilena (BTX)	0,84-0,96
Etana (C ₂ H ₆)	0,16-0,22
Tar	0,15-0,24
Komponen lain (NH ₃ , H ₂ S, (HCl, debu dll)	<0,021

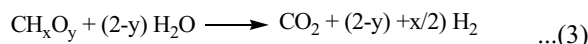
Gas hasil gasifikasi biomasa terdiri dari H₂, CO, CH₄, N₂, CO₂, O₂, dan tar (karbon cair). Tar sangat susah dipisahkan dari syngas. Kandungan tar tergantung temperatur dan tipe reaktor. Tipe reaktor yang biasa digunakan untuk proses gasifikasi adalah reaktor *fixed bed* dan *fluidized bed* dan reaktor bentuk lain. Semua jenis reaktor memerlukan alat pembersih gas (*gas cleaning*). Uap air (steam) ditambahkan ke dalam *water gas shift* untuk mengkonversi CO + H₂O menjadi CO₂ dan H₂. Untuk lebih jelas proses gasifikasi biomasa digambarkan dalam sistem reaktor gasifikasi digambarkan pada Gambar 2. Sistem reaktor terdiri dari ruang pembakaran berbentuk menara dilengkapi dengan sistem pemasukan udara dan satu reaktor gasifikasi yang dihubungkan dengan ruang pembakaran. Reaktor dilengkapi dengan sistem pemasukan biomasa, pemasukan uap air dan sistem pengeluaran gas hasil reaksi. Karbon dan gas CO yang terbentuk dilairkan ke ruang pembakaran dan bereaksi dengan oksigen (udara) menghasilkan gas CO₂.



Gambar 2. Reaktor gasifikasi biomasa (Shen et al, 2008).

2.2.2 Produksi hidrogen dari biomasa menggunakan cairan superkritik (*Supercritical water, SCW*).

Teknologi superkritik adalah proses ekstraksi menggunakan pelarut pada kondisi di atas temperatur dan tekanan kritis pelarut. Fluida tidak dapat dicairkan pada kondisi di atas kondisi kritisnya tetapi pada kondisi di atas kritis, densitas fluida menjadi hampir sama dengan densitas cairan. Pada kondisi di atas kondisi kritisnya konstanta dielektrik air lebih rendah dan kekuatan dielektrik semakin melemah. Efek perubahan konstante dielektrik pada temperatur tinggi ini menjadikan sifat air menyerupai pelarut organik. Sehingga komponen organik dari biomasa cair dan gas dapat terlarut di dalam SCW. Kondisi ini mendorong reaksi berlangsung di dalam satu fasa homogen yaitu fase SCW. Reaksi dalam satu fasa homogen lebih cepat dibandingkan dengan reaksi dua fasa (heterogen). Persamaan reaksi SCW dapat disederhanakan menjadi:



Peranan air bukan hanya sebagai pelarut tetapi juga sebagai reaktan. Dibandingkan dengan proses gasifikasi udara dan gasifikasi uap air, SCW adalah proses gasifikasi yang sangat efisien pada temperatur rendah dan sesuai untuk bahan biomasa basah. Hal ini sesuai untuk memproduksi hidrogen dari biomasa yang kandungan airnya tinggi seperti mikroalga. Keuntungan lain SCW, hidrogen dihasilkan pada tekanan tinggi. Pada tekanan tinggi hidrogen dapat langsung disimpan sehingga dapat mengeliminasi tenaga kompresor. Kelemahan proses ini lebih mahal apabila dibandingkan dengan produksi hidrogen dari bahan fosil misalnya metana melalui steam reforming.

2.3 Produksi hidrogen dari biomasa secara biologi.

Metode biologi adalah produksi hidrogen menggunakan bakteri penghasil hidrogen meliputi (i) *biophotolysis* air menggunakan alga hijau dan alga biru (cyanobacteria), (ii) *biophotolysis* langsung dan tak langsung, (iii) *photo-fermentation*, (iv) fermentasi gelap dan (v) hibrid sistem fermentasi gelap dan *photo-fermentation*. Ada tiga golongan bakteri penghasil hidrogen yaitu: (i) cyanobacteria, bakteri anaerobik dan bakteri fermentasi. *Cyanobacteria* langsung menghasilkan hidrogen dengan cara mendekomposisi air dengan bantuan sinar matahari melalui proses fotosintesis. Bakteri anaerobik menggunakan bahan organik sebagai sumber elektron dan sumber energi dan hasil konversi bahan organik adalah hidrogen. Mikroalga (alga hijau dan biru) melalui proses biophotolysis air dapat menghasilkan

hidrogen. Dapat disimpulkan bahwa semua proses produksi hidrogen secara biologi sangat tergantung kepada enzim hidrogenase dan nitrogenase. Enzim hidrogenase dan nitrogenase berperan dalam metabolisme sel untuk mengkatilisis reaksi pembentukan hidrogen. Enzim hidrogenase dapat dibedakan menjadi dua jenis yaitu *uptake hydrogenase* (Ni-Fe hidrogenase dan Ni-Fe-Se hidrogenase) dan *reversible hydrogenases*. Proses produksi hidrogen secara biologi akan dijelaskan dengan detail pada makalah berikutnya.

Pada masa yang akan datang, bahan bakar terbarukan akan menjadi bahan baku sangat penting untuk memproduksi hidrogen. Proses termokimia (pirolisis dan gasifikasi) dan proses biologi akan menjadi pilihan untuk memproduksi hidrogen dari biomasa dan mendominasi untuk memproduksi hidrogen pada akhir abad ke 21.

2.4 Pemilihan proses produksi hidrogen untuk FC.

PEMFC memerlukan hidrogen dengan kemurnian yang tinggi untuk menghindari deaktivasi katalis (platina). Oleh karena itu hidrogen yang dihasilkan dari proses termokimia tidak bisa langsung digunakan sebagai bahan bakar PEMFC karena kandungan CO_x masih tinggi mencapai 200 ppm. Pemisahan CO_x dalam jumlah kecil di dalam hidrogen memerlukan alat pemisah yang kompleks dan mahal. Teknologi elektrolisis menghasilkan hidrogen dari air dengan kemurnian tinggi tetapi proses elektrolisis mahal sementara proses biologi sampai saat ini belum efisien.

Kini dekomposisi hidrokarbon menjadi karbon dan hidrogen tanpa CO_x menjadi pilihan sebagai proses yang cukup ekonomis untuk menghasilkan hidrogen dari hidrokarbon. Penelitian yang telah dilakukan oleh (Bonura et al, 2006) menghasilkan hidrogen tanpa CO_x dengan cara mengkonversi C menjadi CNT (*Carbon Nano Tube*) atau CNF (*Carbon Nano fiber*), tergantung kepada jenis katalis. CNT dan CNF merupakan bahan yang mempunyai nilai ekonomis tinggi sehingga proses dekomposisi katalitik merupakan proses yang cukup realistis untuk menghasilkan hidrogen untuk keperluan PEMFC.

Pilihan yang kedua adalah hidrogen yang dihasilkan dari proses disosiasi-reduksi menggunakan katalis ganda untuk memproduksi hidrogen dari metana. Katalis pertama adalah Ni/SiO₂ berfungsi untuk dekomposisi metana menjadi karbon dan hidrogen pada suhu >673 K. Katalis yang kedua oksida logam berperan sebagai penyimpan hidrogen dalam bentuk oksida logam tereduksi. Karbon sebagai produk

reaksi disosiasi metana diambil sebagai grafit atau karbon aktif. Dalam sistem katalis ganda ini hidrogen dihasilkan tanpa gas CO₂ dan katalis oksida logam dalam keadaan tereduksi dapat berperan sebagai penyimpan hidrogen pada tekanan satu atm, dan suhu ruangan yang aman untuk didistribusikan. Untuk menggunakan hidrogen sebagai bahan bakar, oksida logam tereduksi dikontakkan dengan uap air pada suhu 673 K maka oksida logam tereduksi dan uap air segera meregenerasi hidrogen murni tanpa CO₂. Model produksi hidrogen tanpa gas CO₂ ini sangat sesuai diaplikasikan sebagai metode penghasil hidrogen untuk PEMFC karena mempunyai banyak keuntungan: (i) hidrogen relatif murni tanpa CO, (ii) tidak memerlukan sistem penyimpanan dan distribusi hidrogen dan menghemat biaya transportasi dan safeti, (iii) dapat menyediakan hidrogen secara kontinyu. Sistem integrasi produksi hidrogen dan sistem PEMFC merupakan salah satu jawaban untuk memecahkan masalah yang sedang dihadapi untuk komersialisasi PEMFC di mana ketersediaan dan keamanan penyimpanan serta kontinuitas bahan bakar hidrogen masih menjadi kendala (Otsuka et al, 2011).

2.5 Sintesis katalis non platina

Masalah ketersediaan bahan bakar hidrogen sudah dapat diatasi dengan memilih salah satu proses yaitu proses dekomposisi-katalis atau proses disosiasi-

reduksi. Hambatan yang berkaitan dengan biaya produksi PEMFC dijelaskan dalam sub bab ini. Tiga pendekatan untuk menurunkan harga PEMFC adalah (i) menurunkan beban katalis (Pt) di lapisan elektroda (anoda dan katoda), (ii) membuat paduan logam Pt-M (M=logam transisi) dan (iii) mengganti Pt dengan logam lain. Paduan logam di dalam katalis dapat meningkatkan aktivitas katalis melalui peningkatan daya tahan terhadap racun katalis. Platina dapat diganti dengan logam transisi (Co, Mn, Fe, Ni) dan *chalcogenide* (Te, Se, S) sebagai katalis yang jauh lebih murah dan tersedia dalam jumlah banyak dibandingkan dengan Pt (Liu et al, 2010).

Hasil kajian literatur menunjukkan katalis non platina sampai saat ini dapat digolongkan menjadi tiga golongan yaitu: (i) komponen makrosiklik-logam transisi, (ii) katalis dengan logam aktif Ruthenium-Chalcogenides dan (iii) katalis dengan paduan logam aktif Palladium. Di antara tiga golongan katalis tersebut katalis nomer (iii) dan paduan logam RuSe/C merupakan katalis yang mempunyai peluang untuk dikembangkan sebagai katalis PEMFC. Palladium dan Ruthenium lebih sesuai untuk katalis PEMFC karena harganya lebih murah dan tersedia dalam jumlah banyak (Alexey Serov & Chan Kwak, 2009). Rangkuman metode sintesis katalis non platina ditampilkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil penelitian sintesis katalis paduan logam Pt-M dan non Pt.

No	Judul	Sistem reaksi	Metode sintesis/Bahan baku	Referen
1	Katalis dengan logam aktif Fe untuk reduksi oksigen dalam PEMFC	Fesebagai katalis reaksi reduksi oksigen	Impregnasi .	Michel Lefe`vre & Jean-Pol Dodelet et al, 2003.
2	Katalis Fe/N/C and Co/N/C untuk reaksi reduksi oksigen dalam PEMFC.	Sistem reaksi reduksi oksigen	Impregnasi	Fr´ed´eric Jaouen &, Jean-Pol Dodelet, 2007.
3	Katalis Fe untuk aplikasi PEMFC.	Sistem reaksi reduksi oksigen dalam PEMFC	Metode impregnasi dengan dialiri NH ₃ pada suhu 823 K.	Faubert et al, 1998
4	Katalis paduan logam Pd-Co-Mo/C sebagai pengganti Pt untuk reduksi oksigen di dalam DEFC (direct ethanol fuel cell).	Sistem reaksi reduksi oksigen di dalam sistem DEFC	Metode impregnasi pada suhu 1073 and 1173 K	Zhi-Min Zhou et al, 2010.

5	Katalis Fe dengan pendukung bermacam-macam-jenis karbon	Sistem reaksi reduksi oksigen dalam PEMFC	Katalis paduan logam PtVFe lebih ressten terhadap CO dibandingkan dengan Pt.	M'edard et al, 2006.
6	Meningkatkan aktivitas katalis Nanoshell carbon dengan mensubstitusi atom nitrogen dari logam-phthalocyanines	Sistem reduksi oksigen	Karbonisasi furan dengan acetylacetonates (AAs) dan phthalocyanines (Pcs) mengandung logam Fe, Co, dan Ni.	Fanny Charreteur et al, 2008.
7	$Pd_{0.5}Ni_xSe_{(0.5-x)}$	Sistem reduksi oksigen	Reduksi $PdCl_2$, $NiCl_2$ dan SeO dalam larutan THF	Faubert et al, 1999.
8	Elektrokatalis Pt–Rh/carbon nitride electrocatalyst	Sistem reduksi oksigen dalam PEMFC.	Proses pirolisis precursor polimer elektrolit ((Z-IOPE) diikuti dengan pencucian dan aktivasi.	Vito Di Noto & Enrico Negrol, 2010.
9	CNT-N	Metode memasukkan unsur N ke dalam matrik CNT ada tiga cara: (i) interkalasi, (ii) substitusi, (iii) doping	Mengubah sifat elektronik CNT	Ayala et al, 2010.
10	CNT-N	Menggunakan metode deposisi uap (chemical vapour deposition)	Mempelajari pengaruh konsentrasi nitrogen terhadap morfologi CNT	Koos et al, 2009.
11	Nitrogen-carbon berstruktur nano dan kompositnya.	Sistem reduksi oksigen dalam PEMFC		Liu & Dahn, 2008.
12	Katalis paduan logam Pt-M dan non Pt	Sistem reduksi oksigen dalam PEMFC		Hubert et al, 2005.
13	Perkembangan terakhir katalis non platina	Sistem reduksi oksigen dalam PEMFC		Bin Wang, 2005.
14	Lempung sebagai katalis reduksi oksigen	Sistem reduksi oksigen dalam PEMFC		Yi-Hao Pai et al, 2006.
15	Nitrogen-karbon berstruktur nano dan kompositnya	Sistem reduksi oksigen dalam PEMFC		Yuyan Shao et al, 2008.

Tabel 3 menunjukkan bahwa katalis non platina dapat berperan sebagai katalis platina dengan mensubstitusi unsur N ke dalam bahan pendukung. Lapoan lainnya menyimpulkan bahwa katalis bimetal atau trimetal menunjukkan sifat ketahanan terhadap racun CO lebih tinggi dibandingkan dengan logam tunggal. Sebagai contoh katalis Pt-Rh/C-N telah disintesis oleh (Vito Di Noto & Enrico Negrol, 2010). Logam Rhodium dapat mengadsorpsi CO sehingga dapat mempertahankan luas permukaan aktif logam Pt. Katalis non platina sedang dalam perkembangan dan penelitian untuk memperbaiki aktivitas dan stabilitas katalis pada suasana asam. Metode yang banyak digunakan untuk memproduksi katalis non Pt adalah metode sol-gel (*colloidal methode*) dan *chemical vapor deposition* (CVD).

2.5.1 Sintesis katalis menggunakan metode deposisi kimia fase uap (*chemical vapor deposition*, CVD).

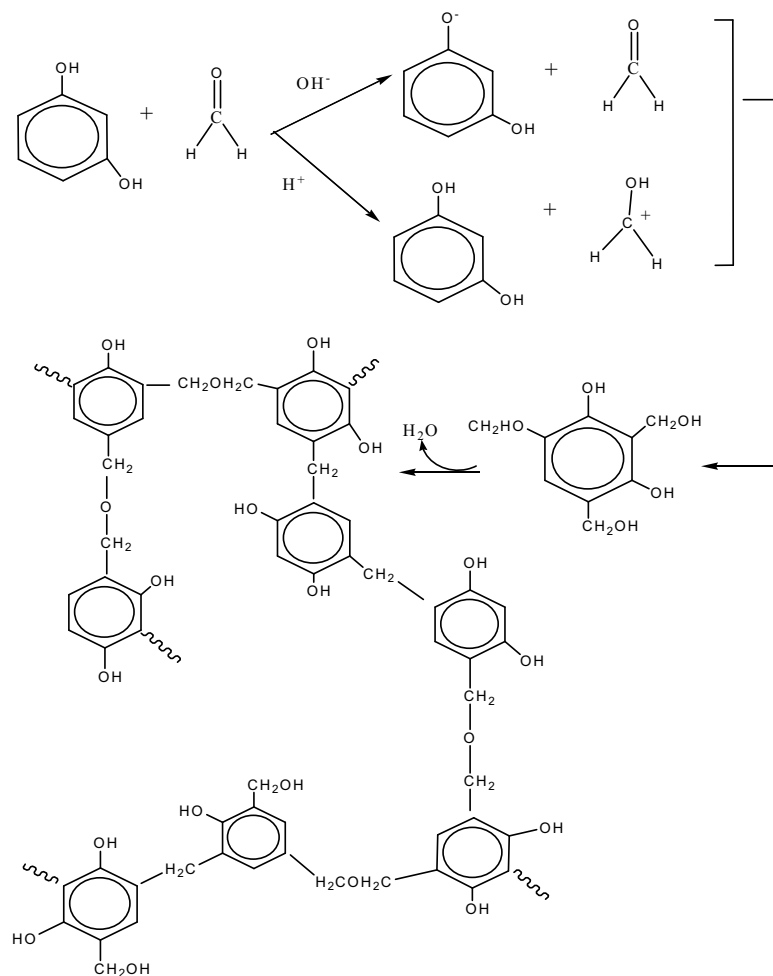
Metode ini telah digunakan untuk menyiapkan katalis Pt didukung oleh karbon (Pt/C). Semua proses berlangsung menggunakan fase uap. Katalis yang dihasilkan dikumpulkan dalam bentuk partikel atau langsung didepositkan di atas lapisan film (ionomer) untuk menghasilkan elektrod seperti telah dilakukan di dalam pabrikasi elektroda PEMFC. Penjelasan metodologi pabrikasi elektroda PEMFC menggunakan CVD akan dijelaskan pada bab metodologi.

2.5.2 Sintesis katalis non platina menggunakan metode sol-gel.

Metode sol-gel di dalam sintesis katalis digolongkan menjadi dua yaitu: sol-gel organik dan sol-gel anorganik. Di dalam makalah ini hanya menjelaskan metode sol-gel organik sedangkan metode sol-gel anorganik akan dijelaskan pada makalah yang lain.

Metode sol-gel organik pertama kali ditemukan oleh Pekala. Pekala membuat gel karbon dari komponen organik resorcinol (1,3 dihidroksi benzene) (R) dan formaldehid (F) dengan bantuan katalis Natrium karbonat (Na_2CO_3). Resorcinol dan formaldehid bereaksi melalui reaksi polikondensasi menghasilkan struktur matrik polimer tiga dimensi dan disebut hidrogel resorcinol-formaldehid. Hidrogel dikeringkan dalam waktu tertentu sehingga larutan akan mengental dan akhirnya membentuk gel organik. Reaksi polikondensasi menyebabkan viskositas larutan semakin tinggi dan terjadi perubahan dari larutan (sol) menjadi gel. Reaksi diawali pembentukan ion diikuti pembentukan rantai polimer. Pada suasana asam ion H^+ membuka ikatan rangkap gugus $\text{C}=\text{O}$ formaldehid membentuk molekul bermuatan positif $[\text{CH}_2\text{OH}]^+$. Molekul bermuatan positif bereaksi dengan resorcinol melalui reaksi polikondensasi menghasilkan polimer resorcinol-formaldehid dengan melepaskan satu molekul air. Formaldehid di dalam sistem reaksi polikondensasi berperan sebagai jembatan yang menghubungkan antara satu molekul resorcinol dengan molekul resorcinol lain dan membentuk polimer. Pembentukan polimer ini merubah campuran yang semula berupa larutan menjadi gel. Air yang dihasilkan diuapkan untuk mendapatkan gel kering. Gel kering ini adalah gel yang mempunyai matrik berupa kerangka karbon. Untuk mendapatkan luas permukaan aktif yang tinggi dari gel kerangka karbon, diperlukan perlakuan panas pada suhu tinggi tanpa oksigen (pirolisis) pada suhu $(600-1000)^\circ\text{C}$. Selain resorcinol-formaldehid, gel kerangka karbon dapat dibuat menggunakan komponen lain yaitu dengan menggunakan melamin-formaldehid-cresol-phenolic. Bisa juga menggunakan phenol-furfural-cresol-resorcinol-formaldehid-poliuretan.

Mekanisme reaksi polikondensasi resorcinol-formaldehid ditampilkan oleh Gambar 3.



Gambar 3. Mekanisme reaksi polikondensasi resorcinol-formaldehid (Regalbuto, 2006).

Tujuan pembentukan gel pada sintesis katalis M/C-N adalah untuk mendistribusikan komponen logam ke dalam komponen pendukung. Pencampuran logam dan pendukung dilakukan pada fase cair-cair. Pencampuran fase cair-cair diharapkan dapat mendistribusi komponen logam dengan merata di dalam matrik komponen pendukung. Disamping itu pencampuran fase cair memungkinkan terjadi interaksi molekuler dalam skala amstrong sehingga menghasilkan struktur homogen. Interaksi antara ion logam dan komponen pendukung melalui perubahan dari fase solution (sol) menjadi gel diprediksi bukan hanya interaksi secara fisik tetapi memungkinkan interaksi secara kimia melalui gugus fungsional polimer organik terbentuk. Peranan formaldehid dalam campuran resorcinol-formaldehid sebagai pembentuk ikatan silang dalam reaksi polimerisasi. Reaksi polimerisasi RF memerlukan katalis basa atau asam atau campuran asam dan basa untuk mengkondisikan pH larutan agar supaya berada pada daerah pH ($5.5 < \text{pH} < 6.25$). Kondisi pH sangat menentukan struktur pori matrik karbon yang

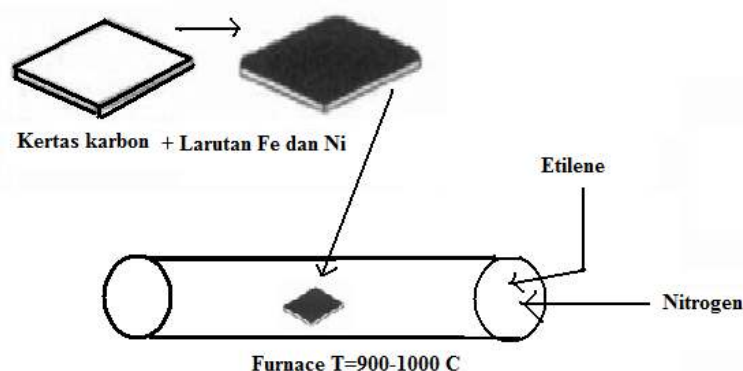
dihasilkan. Pada pH dibawah 5.5 dan di atas 6.25 pori tidak terbentuk di dalam matrik karbon. Disamping pH, parameter lain yang berpengaruh terhadap struktur pori matrik adalah perbandingan mol R/F, dan perbandingan mol pelarut (water)/padatan (W/R). Perbandingan W/R didefinisikan sebagai perbandingan mol reagensia (air, metanol dan pelarut lain) di dalam larutan dibagi dengan non pelarut. Pada pH tertentu semakin besar bagian padatan di dalam gel, cenderung menghasilkan struktur pori ukuran kecil dan waktu pembentukan gel semakin cepat. Kondisi awal sebaiknya dalam suasana asam untuk mempercepat reaksi hydrolysis dan setelah reaksi hidrolisis sempurna, diperlukan kondisi basa untuk mempercepat reaksi kondensasi. Selain hidroksida, basa karbonat juga dapat digunakan sebagai katalis. Suhu pembentukan gel pada sistem RF pada daerah suhu ($50-90$) C, semakin tinggi suhu semakin cepat pembentukan gel (Ko, 1997; Caballero et al, 2008).

Selain resorcinol dan formaldehid, untuk menghasilkan *carbon nano fiber (CNF)* dan *carbon*

nano structure (CNS) masih harus ditambahkan surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide* dan *cosurfactant 1,3,5-trimethylbenzene* dan *tert-butanol (tBuOH)*. Struktur CNF atau CNS tergantung kepada jumlah t-BuOH yang digunakan di dalam campuran resorcinol-formaldehid. Karbonisasi gel organik dengan surfactant dan cosurfactant menghasilkan nanopolimer dan cenderung menghasilkan karbon dengan struktur mikropori dan berbentuk CNF dengan diameter 45-240 nm dan CNS dengan diameter 260-650 nm. Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa bentuk karbon CNW atau CNS tergantung kepada jenis surfaktan dan ko-surfactant yang digunakan (Nishiyama et al, 2005; Fujikawa et al, 2007; Theodoros Tsoufis et al, 2007)

3. METODOLOGI PENELITIAN

Dalam metodologi dijelaskan sintesis katalis dan fabrikasi elektrod non platina secara detail dengan menggunakan dua metode yaitu CVD dan metode sol-gel.



Gambar 4. Sintesis katalis Ni-Fe/CNT-N menggunakan CVD.

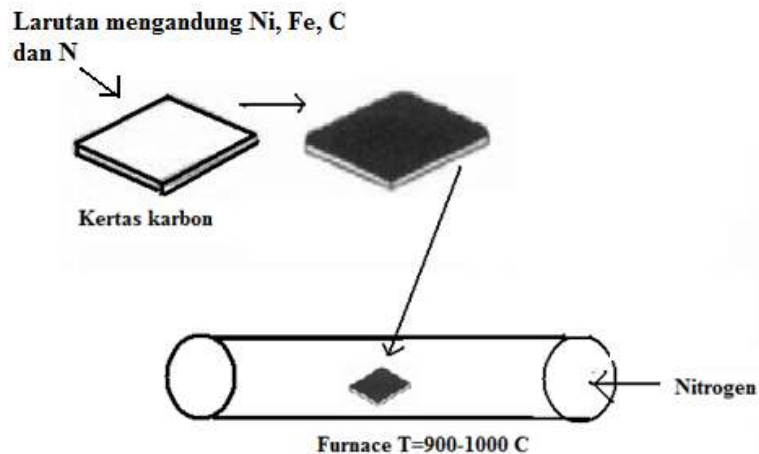
3.2. Sintesis katalis non platina menggunakan metode sol-gel.

Metode sol gel dalam pembuatan katalis Ni-Fe/CNT-N dilakukan dengan menggabungkan metode yang telah dilakukan oleh (Fujikawa et al, 2007). Untuk lebih jelas metode sol-gel organik dapat dilihat pada diagram alir proses (lihat Gambar 4-5.). Metode ini dilakukan dengan cara mencampur larutan NiSO_4 , FeSO_4 , DMF ke dalam larutan yang terdiri dari resorcinol, formaldehid, cetyltrimethylammonium bromide, natrium hydroxide, tert-butanol, asam klorida, dan etanol (99.5%). Campuran diaduk menggunakan pengaduk ultrasonik selanjutnya

3.1 Sintesis katalis non platina menggunakan metode CVD.

Bahan bahan yang digunakan adalah (i) kertas karbon (toray) sebagai substrat, (ii) nikel sulfat ($\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$), fero sulfat ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$), etilena (sebagai sumber karbon) dan gas N_2 . Kertas karbon dengan ukuran $(5 \times 5) \text{ cm}^2$ dilapisi cairan nikel dan fero sulfat kemudian dikeringkan dan dimasukkan ke dalam tungku (furnace) yang dilengkapi dengan alat ukur kecepatan gas, alat kontrol temperatur dan seperangkat peralatan gelas sebagai tempat sampel. Sampel dipanaskan pada suhu $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ tanpa oksigen dengan dialiri gas N_2 dan etilena selama beberapa jam. Setelah waktu reaksi tertentu, sampel didinginkan dan di karaketrisasi menggunakan SEM-EDAX untuk mengetahui struktur permukaan dan susunan komponen yang ada dipermukaan kertas karbon. Gambar 3 menunjukkan skema proses CVD

disebut larutan bakal katalis. Larutan bakal katalis dituang ke permukaan kertas karbon (carbon paper) dan dikeringkan pada temperatur 50°C di dalam oven selama 2 jam untuk menghasilkan lapisan gel. Pemanasan dilanjutkan pada temperatur 90°C selama 24 jam untuk mendapatkan gel kering. Kemudian dipanaskan pada suhu 1000°C dengan kecepatan pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ dan dijaga pada suhu tersebut selama 4 jam di dalam aliran N_2 (Fujikawa et al. 2007). Ratio molar R, F, CTAB, NaOH, TMB, tBuOH and H_2O ditentukan $2.0:4.0:1.0:0.25:1.0:x:360$ ($x = 0\text{-}6.0$).



Gambar 5. Diagram alir pembuatan katalis Ni-Fe/CNT-N menggunakan metode sol-gel.

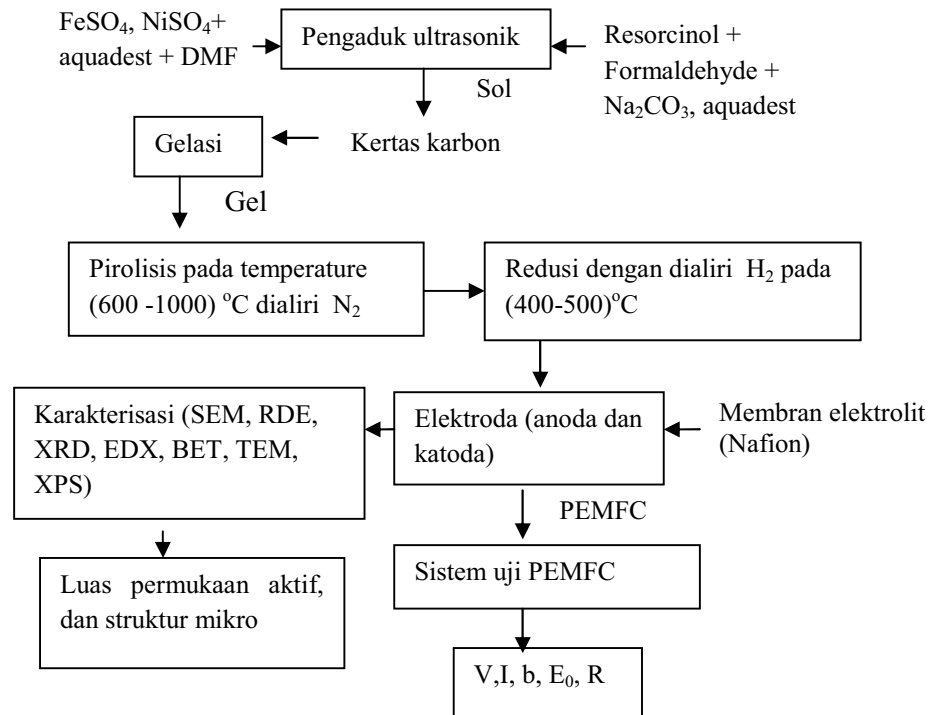
3.2.1 Pirolisis gel organik di dalam gas inert (N_2).

Tujuan dilakukan pirolisis untuk mengkonversi xerogel resorcinol-formaldehid menjadi kerangka karbon. Pirolisis dilakukan pada temperatur (800° – $1000^{\circ}C$) dalam atmosfer (N_2). Fenomena selama pirolisis adalah membebaskan molekul air dan komponen organik ringan berlangsung secara simultan dengan perubahan struktur karbon menjadi struktur grafit (grafitisasi). Logam transisi berperan sebagai katalis grafitisasi. Pirolisis xerogel resorcinol-formaldehid pH rendah mendorong membentuk material dengan struktur nanokristal. Material berstruktur nanokristal merupakan tujuan yang ingin dicapai karena mempunyai porositas lebih tinggi dibandingkan dengan grafit. Pirolisis menghasilkan material dengan luas permukaan lebih tinggi karena membentuk struktur mikro dan mesopori di dalamnya. Logam yang didistribusikan di dalam fase gel memungkinkan distribusi komponen secara merata di dalam materi karbon. Persyaratannya temperatur pirolisis harus dijaga tidak boleh lebih dari $1000^{\circ}C$ karena di atas temperatur tersebut akan terjadi

sintering (penyatuan partikel menjadi partikel besar). Setelah proses pirolisis karbon dapat berperan sebagai katalis tanpa menambahkan logam, tetapi harus diaktifasi menggunakan KOH atau basa lain sehingga terjadi interaksi antara atom C dan logam K. Interaksi tersebut menghasilkan karbon dan kalium sebagai katalis bersifat basa yang tidak larut dalam air. Dalam proses pirolisis logam Ni dan Fe di samping sebagai komponen aktif untuk mereduksi oksigen juga berperan sebagai katalis yang berperan untuk membentuk struktur karbon menjadi CNT. CNT sebagai pendukung katalis sangat diperlukan karena memiliki luas permukaan aktif yang sangat besar.

3.2.2 Reduksi

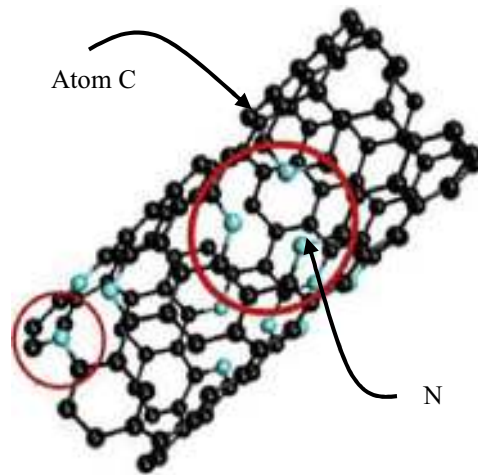
Tujuan proses reduksi sesudah proses pirolisis adalah untuk merubah logam dari bentuk teroksidasi menjadi logam dalam bentuk netral (*metallic state*). Reduksi dilakukan pada temperatur ($350^{\circ}C$ sampai dengan $400^{\circ}C$) dengan dialiri hidrogen.



Gambar 6. Diagram alir sintesis dan karakterisasi katalis Ni-Fe/CNT-N menggunakan metode sol-gel organik katalis.

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode CVD telah dilakukan untuk sintesis elektrod non platina (Ni-Fe/CMT-N) dan elektrod yang dihasilkan dianalisis menggunakan *scanning electron microscope* (SEM-EDAX). Hasil analisis menunjukkan bahwa CNT telah terbentuk di permukaan kertas karbon (*substrate*) tetapi unsur N belum dapat terdeteksi oleh EDAX. Hal ini disebabkan karena atom N belum berhasil disubstitusi ke jaringan struktur karbon. Hal ini disebabkan karena substitusi unsur nitrogen ke jaringan struktur karbon berlangsung pada fase uap dan pada temperatur tinggi sehingga kemungkinan pembentukan ikatan C-N tidak akan terbentuk karena nitrogen cenderung meninggalkan permukaan karbon sebelum terjadi ikatan. Kelemahan ini akan diperbaiki dengan menggunakan proses pencampuran unsur nitrogen dan karbon dalam fase cair sebelum dilakukan pirolisis. Penelitian ini menggunakan metode sol-gel organik.

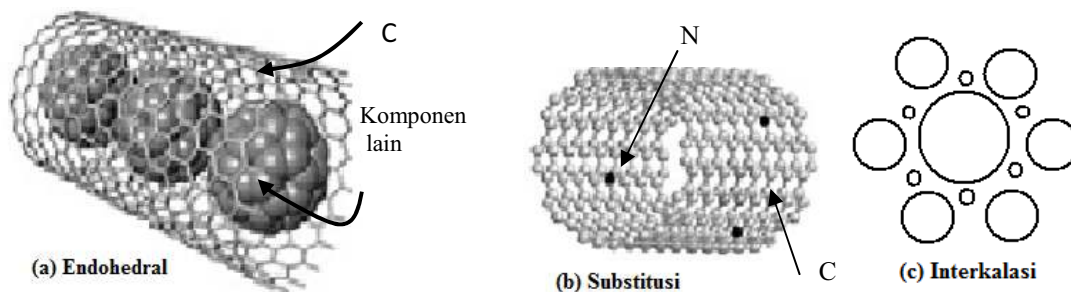


Gambar 7. Substitusi N pada struktur permukaan CNT (*Carbon Nano Tube*)

Hasil sintesis katalis menggunakan metode sol-gel belum dilakukan di laboratorium. Kajian dilakukan secara teoritik dengan bantuan software (*material design*) dan dari hasil simulasi mendapatkan gambaran bahwa metode solgel dapat menghasilkan katalis dengan struktur katalis Ni-Fe/CNT-N atau Ni-Fe/C-N tergantung kepada kondisi pirolisis dan

reduksi serta kondisi operasi lainnya. Bentuk ikatan unsur N pada atom C kemungkinannya ada tiga

macam yaitu bentuk tersubstitusi, interkalasi, doping endohedral seperti Gambar 6 di bawah ini:



Gambar 8. Bentuk ikatan CNT dengan komponen lain.

5. KESIMPULAN

Dari hasil kajian pustaka dapat disimpulkan bahwa: Hidrogen lebih ekonomis di produksi dari bahan bakar fosil dengan menggunakan metode disosiasi-reduksi dengan menggunakan katalis ganda NiSO_4 dan oksida logam. Metode ini menghemat biaya penyimpanan dan distribusi karena dapat digabung dengan unit PEMFC. Pilihan yang kedua adalah metode dekomposisi katalitik menghasilkan hidrogen tanpa CO. Kedua proses ini dapat dipilih untuk memecahkan masalah ketersediaan hidrogen untuk PEMFC. Sintesis katalis non platina menggunakan proses CVD (deposisi kimia fase uap) belum berhasil mensubstitusi unsur nitrogen ke jaringan struktur karbon. Penemuan metode baru (metode sol-gel organik) masih harus dibuktikan di laboratorium dengan tujuan menemukan metode pabrikasi elektrod PEMFC yang sesuai untuk produksi skala industri dan menurunkan biaya produksi PEMFC sehingga teknologi PEMFC yang didukung oleh teknologi hidrogen yang efisien dapat menjawab permasalahan kekurangan energi dan lingkungan.

6. DAFTAR PUSTAKA

- Alexey Serov, Chan Kwak. 2009. Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 313–320.
- Antal A Koos, Michael Dowling, Kerstin Jurkschat, Alison Crossley, Nicole Grobe. 2009. Effect of the experimental parameters on the structure of nitrogen-doped carbon nanotubes produced by aerosol chemical vapour deposition. *Journal of Carbon*, 47: 30-37.
- Arunabha Kundu, J.H. Gil, J.H. Jang, H.R. Lee, C.R. Jung, B.S. Ku, K.S. Chae. 2010. Room temperature hydrogen production from water in auto-electrolytic process. *International Journal of Hydrogen Energi*, 35, 10827-10827.
- Ayala P, Arenal L, Rummeli M, Rubio A, Pichler T. 2010. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential application. *Journal of Carbon*, 48: 575-586.
- Ayhan Demirbas · & Fatih Demirbas M. 2010. *Algae Energi, Algae as a New Source of Biodiesel*. Springer London Dordrecht Heidelberg New York British.
- Balu U, Balachandran, T.H. Lee, S.E. Dorris. 2007. Hydrogen production by water dissociation using mixed conducting dense ceramic membranes. *International Journal of Hydrogen Energi*, 32, 451 – 456.
- Bin Wang. 2005. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 152, 1–15.
- Bonura G, O. Di Blasi, L. Spadaro, F. Arena, F. Frusteri. 2006. A basic assessment of the reactivity of Ni catalysts in the decomposition of methane for the production of “CO_x-free” hydrogen for fuel cells application. *Journal of Catalysis Today*, 116, 298–303.
- Daisuke Fujikawa, Masafumi Uota, Go Sakai, Tsuyoshi Kijima. 2007. Shape-controlled synthesis of nanocarbons from resorcinol-formaldehyde nanopolymers using surfactant-templated vesicular assemblies. *Journal of Carbon*, 45, 1289–1295.
- David B. Levin, Richard Chahine. 2010. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energi*, 35, 4962-4969.
- Elif Kirtay. 2011. Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Journal of Energi Conversion and Management*, 52, 1778–1789.
- Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai. 2006. Partial oxidation of methanol for hydrogen production over carbon nanotubes supported Cu-

- Zn catalysts. *Journal of Applied Catalysis A: General*, 313, 22–34.
- Evdou A., V. Zaspalis, L. Nalbandian. 2010. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous production of pure hydrogen and synthesis gas. *JOURNAL OF FUEL* 89, 1265–1273.
- Faubert G., R. Coate, D. Guay, J. P. Dodelet, G. Deane, C. Poleunis and P. Bertrand. 1998. Activation and characterization of Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electrochimica Acta*, 43, 1969–1984.
- Fanny Charreureur, Stéphanie Ruggeri, Frédéric Jaouen, J.P. Dodelet. 2008. Increasing the activity of Fe/N/C catalysts in PEM fuel cell cathodes using carbon blacks with a high-disordered carbon content. *Journal of Electrochimica Acta*, 53, 6881–6889.
- Feg-Wen Chang, Ti-Cheng Ou, L. Selva Roselin, Wun-Syong Chen, Szu-Chia Lai, Hsiao-Min Wu. 2009. Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over bimetallic Au–Cu/TiO₂–Fe₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 313, 55–64.
- Frédéric Jaouen, Jean-Pol Dodelet. 2007. Average turn-over frequency of O₂ electro-reduction for Fe/N/C and Co/N/C catalysts in PEMFCs. *Journal of Electrochimica Acta*, 52, 5975–5984.
- Gang Liu, Xuguang Li, Prabhu Ganesan, Branko N. Popov. 2009. Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 93, 156–165.
- Gary Chih-Kang Liu & Dahn J.R. 2008. Fe–N–C oxygen reduction catalysts supported on vertically aligned carbon Nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, 347, 43–49.
- Gregor Hoogers. 2003. *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press LLC. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431.
- Guevara J.C., J.A. Wang, L.F. Chen, M.A. Valenzuela, P. Salas, A. García-Ruiz, J.A. Toledo, M.A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, O. Novaro. 2010. Ni/Ce–MCM-41 mesostructured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon via methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3509–3521.
- Gvozden S. Tasic, Scepán S. Miljanic, Milica P. Marceta Kaninski, Djordje P. Saponjic, Vladimir M. Nikoli. 2009. Non-noble metal catalyst for a future Pt free PEMFC. *Journal of Electrochemistry Communications*, 11, 2097–2100.
- Houcheng Zhang, Guoxing Lin, Jincan Chen. 2010. Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 10851–10858.
- Hubert A. Gasteiger, Shyam S. Kocha, Bhaskar Sompalli, Frederick T. Wagner. 2005. Review Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 9–35.
- Hulteberg P.C., Karlsson H.T. 2009. A study of combined biomass gasification and electrolysis for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 772–782.
- John Regalbuto, "Catalyst preparation science and engineering," CRC press Illinois Chicago, 2007.
- Jose C. Escobar, Electro S. Lora, Osvaldo J. Venturini, Edgar E. Yañez, Edgar F. Castillo, Oscar Almazan. 2009. Biofuels: Environment, technology and food security. *Journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1275–1287.
- Jyh-Myng Zen. 2006. Clay as a dispersion agent in anode catalyst layer for PEMF. *Journal of Power Sources*, 163, 398–402.
- Kiyoshi Otsuka, Aiko Mito, Sakae Takenaka, Ichiro Yamanaka. 2001. Production of hydrogen from methane without CO₂-emission mediated by indium oxide and iron oxide. *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 191–194.
- Ko E. I. 1997. Sol-Gel Process in the *Handbook of Heterogeneous Catalysis* edited by G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp. Wiley-VCH, Weinheim.
- Liliana Hernandez, Viatcheslav Kafarov. Use of bioethanol for sustainable electrical energy production. *International Journal of hydrogen energy*, 34 (2009) 7041–7050.
- Michel Lefevre, Jean-Pol Dodelet. 2003. Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte membrane fuel cell conditions: determination of the amount of peroxide released during electroreduction and its influence on the stability of the catalysts. *Journal of Electrochimica Acta*, 48, 2749–2760.
- Médard C., M. Lefevre, J.P. Dodelet, F. Jaouen, G. Lindbergh. 2006. Oxygen reduction by Fe-based catalysts in PEM fuel cell conditions: Activity and selectivity of the catalysts obtained with two Fe precursors and various carbon supports. *Journal of Electrochimica Acta*, 51, 3202–3213.
- Mustafa Balat, Mehmet Balat. 2009. Political, economic and environmental impacts of

- biomass-based hydrogen. *Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3589-3603.
- Ningbo Gao, Aimin Li, Cui Quan, Fan Gao. 2008. Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifier combined with a porous ceramic reformer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5430-5438.
- Norikazu Nishiyama, Tao Zheng, Yusuke Yamane, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama. 2005. Microporous carbons prepared from cationic surfactant-resorcinol/formaldehyde composites. *Journal of Carbon*, 43, 269-274.
- Pe'rez-Caballero F, Peikolainen A.-L, Uibu M, Kuusik R. O, Volobujeva & M. Koel. 2008. Preparation of carbon aerogels from 5-methylresorcinol-formaldehyde gels. *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 108, 230-236.
- Penkova A., L. Bobadilla, S. Ivanova, M.I. Dominguez, F. Romero-Sarria, A.C. Roger, M.A. Centeno, J.A. Odriozola. 2011. Hydrogen production by methanol steam reforming on NiSn/MgO-Al₂O₃ catalysts: The role of MgO addition. *Journal of Applied Catalysis A: General* 392 . 184-191.
- Pieterneel A.M. Claassen, Truus de Vrije, Emmanuel Koukios, Ed van Niel, Inci Eroglu, Michael Modigell, Anton Friedl, Walter Wukovits, Werner Ahrer. 2010. Non-thermal production of pure hydrogen from biomass: HYVOLUTION. *Journal of Cleaner Production*, 18, 54-58.
- Shuqin Song, Savvas Douvartzides, Panagiotis Tsiakaras. 2005. Exergy analysis of an ethanol fuelled proton exchange membrane (PEM) fuel cell system for automobile applications.. *Journal of Power Sources*, 145, 502-514.
- Supramaniam Srinivasan. 2006. *Processing, storage, transmission, distribution, and safety* In the Fuel Cells From Fundamentals to Applications. United States of America.
- Tetsuya Shishido, Yoshihiro Yamamoto, Hiroyuki Morioka, Katsuomi Takehira. 2007. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation: Steam reforming and oxidative steam reforming. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 268, 185-194.
- Theodoros Tsoufis Panagiotis Xidas, Lubos Jankovic, Dimitrios Gournis, Athanasia Saranti, Thomas Bakas, Michael A. Karakassides. 2007. Catalytic production of carbon nanotubes over Fe-Ni bimetallic catalysts supported on MgO. *Journal of Diamond & Related Materials*, 16, 155-160.
- Tim S. Olson, Kate Chapman, Plamen Atanasov. 2008. Non-platinum cathode catalyst layer composition for single Membrane Electrode Assembly Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, 183, 557-563.
- Tolga Balta M., Ibrahim Dincer, Arif Hepbasli. 2010. Potential methods for geothermal-based hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 4949-4981.
- Vladimir M. Nikolic. 2009. Non noble metal catalyst for a future Pt free PEMFC. *Electrochemistry Communications*, 11, 2097-2100.
- Yuyan Shao, Jiehe Sui, Geping Yin, Yunzhi Gao. 2008. Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 89-99.
- Zhi-Min Zhou, Zhi-Gang Shao, Xiao-Ping Qin, Xu-Guang Chen, Zi-Dong Wei, Bao-Lian Yi. 2010. Durability study of Pt-Pd/C as PEMFC cathode catalyst. *Journal of Hydrogen Energy*, xxx, 1-4.